

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-42862

⑬ Int. Cl.⁵

C 04 B 35/58

識別記号

1 0 4 H
1 0 4 U

庁内整理番号

8821-4G
8821-4C

⑭ 公開 平成4年(1992)2月13日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 A1N焼結体の製造方法

⑯ 特 願 平2-149489

⑰ 出 願 平2(1990)6月6日

⑱ 発 明 者 野 田 孝 男

長野県塩尻市大字宗賀1 昭和電工株式会社塩尻研究所内

⑱ 発 明 者 坂 井 田 敏 昭

長野県塩尻市大字宗賀1 昭和電工株式会社塩尻研究所内

⑱ 発 明 者 森 口 敏 和

長野県塩尻市大字宗賀1 昭和電工株式会社塩尻研究所内

⑲ 出 願 人 昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

⑳ 代 理 人 弁理士 寺 田 實

明 細 書

1. 発明の名称

A1N焼結体の製造方法

2. 特許請求の範囲

焼結用A1N微粉末に焼結助剤、有機バインダーを添加し成形した後、脱脂しカーボンを残留している脱脂済成形体を非酸化性雰囲気中で焼結しA1N焼結体を製造する方法において、1400～1700℃の温度範囲で少なくとも1回雰囲気を減圧にすることを特徴とするA1N焼結体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、不純物酸素量が少なく、高熱伝導性を有するA1N焼結体の製造方法に関する。

従来技術

最近のLSIの進歩により、集積度の向上ならびにICチップサイズの向上が行われ、それに伴いパッケージ当りの発熱量が増大している。

このため、基板材料の放熱性が重要視され、ア

ルミナ基板に代わるものとして、高熱伝導性のベリリア基板が使用されているが、ベリリアは毒性が強く取扱いが難しいという欠点があり、近年はA1N基板の開発が盛んに行われている。

A1Nは、本質的に難焼結性であるため、一般的には、常圧焼結においては、カルシア、イットリウム等の焼結助剤を用いているが、こうした焼結助剤は、A1N原料に含まれる不純物酸素がA1N焼結体中に固溶するのを防止し、焼結体の熱伝導性を向上する効果があることも知られている。

しかし、不純物酸素が固溶するのを防止する焼結助剤を使用しても、160W/m・K程度の熱伝導率の焼結体しか得られていなかった。

更に、近年、カーボンガス雰囲気をつくり出す容器にて非酸化性(ガス)雰囲気中で焼成したり(特開昭63-182260)、A1N成形体中にカーボンを残留させたり(特開平1-172272)して、200～220W/m・K程度の熱伝導率品が得られている。

発明が解決しようとする課題

前述の特開昭63-182260の様に、還元性雰囲気を利用して、A₂N焼結体中の不純物酸素量を減少して高熱伝導化することはできるが、焼結助剤であるイットリア等が炭化物や窒化物になりA₂N焼結体を着色させたり、色むらが起こったり、更には焼結体を変形させたりする問題がある。

また、前述の特開平1-172272の様に成形体中の残留カーボンを利用してA₂N焼結体中の不純物酸素量を十分に低下させ、高熱伝導化しうることもあるが、微粉同士の混合の難しさのためか、原料A₂N粉中の不純物酸素量に対して過剰のカーボンを成形体中に残留させる必要がある。そのためか、焼結体が緻密化した後も、カーボンが残留して、安定化して高熱伝導率品のA₂N焼結体を得難く、場合によっては熱伝導性、絶縁性等の低い焼結体となったりする。更に、残留カーボンが過剰であることが原因と思われる着色、色むらおよび変形を生じ易いという問題もある。

この様に特性の劣るA₂N焼結体は勿論のこと、

また含有O₂量としては2wt%以下のものが好ましい。

焼結助剤としては、希土類の酸化物、ハロゲン化物等やアルカリ土類金属の酸化物、ハロゲン化物、硝酸塩、炭酸塩等を用いることができ、特にイットリア等のイットリウム化合物を使用する場合、焼結体の着色、色むらが顕著であるため、本発明の焼結方法が有効な手段となる。また、使用する焼結助剤の粉末は、平均粒子径として2 μ m以下が好ましく、その添加量は、A₂Nに対し1～10wt%、好ましくは2～5wt%である。

A₂N微粉末と焼結助剤との混合は、乾式混合、または有機溶媒を使用した湿式混合により行なうが、後者の湿式混合の方がよく混合でき好ましい。

混合粉末に更に、パラフィンワックス、ポリビニルブチラル、エチルセルロース等の有機バインダーを混合粉末に対し、3～15wt%、好ましくは5～10wt%添加して、適当な成形手段、例えば乾式プレス法、ラバープレス法、押出法、射出法、ドクターブレードシート成形法等によって所

定形状の着色、色むら、変形もA₂N焼結体の生産において、その収率を落とすことにつながることである。

そこで、本発明は、高熱伝導性を維持して、前述の様な焼結体の着色、色むら、変形をなくし、安定して高収率に高熱伝導性のA₂N焼結体を造ることを目的とする。

課題を解決するための手段

本発明者は、上記の問題点を解決すべく種々焼結条件等につき検討した結果、焼結用A₂N微粉末に焼結助剤、有機バインダーを添加し成形した後、脱脂しカーボンを残留している脱脂済成形体を非酸化性雰囲気中で焼結しA₂N焼結体を製造する方法において、1400～1700℃の温度範囲で少なくとも1回雰囲気を減圧にすることを特徴とするA₂N焼結体の製造方法を見出した。

次に、本発明につき詳細に説明する。

主原料であるA₂N微粉末は純度95%以上の平均粒径が20 μ m以下、好ましくは5 μ m以下の粒径を有し、金属不純物量としては500ppm以下のものが、

定の形状に成形する。

本発明では、A₂N焼結体の熱伝導率を高水準にするため、焼結体中の酸素含有量を減少させる必要があり、そのため、成形後の脱脂処理された脱脂済成形体中にカーボンを残留させる。

この残留するカーボン量は、脱脂済成形体を非酸化性雰囲気中または真空雰囲気中で、1300℃で加熱された後に、成形体中に含有されているトータルカーボン量を本発明では表わすものとする。

残留カーボンの適切な量は、使用するA₂N原料粉末の純度等により変わってくるが、例えば純度98%以上のA₂N原料を使用する場合は、0.2～2.5wt%とするのが好ましい。残留カーボン量が2.5wt%を越え多くなると、焼結体が緻密化した後も、カーボンが残留し易くなり、安定して熱伝導の高い焼結体を得難いからであり、0.2wt%未満だと、A₂Nの脱酸素効果が小さくて、熱伝導度を高くすることができないからである。

なお、この残留カーボンは、添加した有機

バインダーが熱分解した残渣であってもよいし、カーボンブラックの様なカーボン源にもとづくものであってもよく、その両者の混合であってもよい。

残留カーボン量が0.2~0.5wt%の範囲では、A₂N焼結体は着色、色むら、変形が起こったり、起こらなかったりするが、その理由はよく分からない。この範囲の残留カーボン量の場合、着色等が起こって良質のA₂N焼結体の収率を落とすよりは、本発明による減圧操作をすることにより安定して良質のA₂N焼結体を得ることができる。残留カーボン量が0.5~2.5wt%では、ほぼ必ずA₂N焼結体は、着色、色むら、変形を起こすので本発明は、その防止に有効な手段である。

本発明では、A₂N微粉末、焼結助剤、有機バインダーさらに必要ならカーボンブラック等のカーボン源を前述の様な適正量混合し、成形した後、その成形体を脱脂処理する。その脱脂条件は、有機バインダーの種類によるが400~1000℃で0~12時間保持して行なうのが一般的で、その際

解してしまうことになり、あるいは、成形体の緻密化がかなり進行しているため、残留カーボンの除去が困難になり、かえってA₂N焼結体の高熱伝導率の不安定化をまねくことにもなり、焼結体の着色、色むらの改善や低減も困難となる。

また、1400~1700℃の範囲での減圧操作の減圧度は、脱脂体中の残留カーボン量にもよるが、基本的には焼結体中にカーボンが残留せず、かつA₂Nが分解しない程度であれば良く、焼結炉内の圧力を160~460mmHg程度にするのが望ましい。

減圧操作をした後、最終的に、非酸化雰囲気中で1750~1950℃で2~10時間程度焼結処理される。

本発明は、焼結炉の炉材には制限されない。すなわち、ヒーターや炉材がカーボン質である場合、その影響と思われる着色、色むら等の問題が焼結体に生じるが、その様な場合、密閉性の保てるhBN、A₂N等の材質の容器内に入れて焼結すれば良い。ヒーターがWであり、炉材がWおよび/またはMoである場合には、上記の様な容器に入れる必要はない。

の昇温速度は50~500℃/hr程度であり、脱脂処理時の雰囲気はA₂Nが酸化され易いので、真空中またはN₂、Arガス等の非酸化性雰囲気中とするのが好ましい。

次に、残留カーボンを含有する脱脂済成形体をN₂、Arガス等の非酸化性雰囲気中で焼結する方法において、1400~1700℃の温度範囲で少なくとも1回雰囲気を減圧にして焼結するのが本発明の特徴である。1400~1700℃の範囲ですべて減圧に保持していてもよいし、1回減圧にした後、再び非酸化性ガスを流し込み、焼結炉内を常圧に戻してもよい。また、減圧操作は1400~1700℃の範囲で温度を保持して行なってもよいし、昇温し続けながら行なってもよい。

減圧操作の温度範囲を1400~1700℃としたのは、1400℃未満では、成形体中の残留カーボンによるA₂Nの脱酸素効果が小さく、A₂Nの不純物酸素量を十分に減少することができずA₂N焼結体の安定した高熱伝導率が得難いからである。逆に、1700℃を超えて減圧操作を行なうと、A₂Nが分

A₂NはN₂、Arガス等の非酸化性雰囲気中で焼結するのが一般的であり、特開昭63-277571の実施例15に例示されるごとく、真空(減圧)雰囲気ですべて焼結するとA₂N焼結体の熱伝導率は、135W/m・Kにしかならず低い値となるのが普通である。

実施例

本発明を実施例にて詳細に以下説明する。

実施例 1

比表面積 4.0m²/g、平均粒子径 1.5μm、含有不純物酸素量(インパルス炉抽出法(Leco社製装置)による) 1.5wt%、金属不純物200ppm以下の焼結用A₂N微粉末に、比表面積15m²/g、平均粒子径 0.4μm、純度99.9wt%のY₂O₃微粉末を2wt%添加し、更に、これらの混合粉末 100部に対し外割として7部のポリビニルブチラールおよび6部のフタル酸ジ-n-ブチル(可塑剤)を加え、ブタノール:キシレン=2:1混合の有機溶剤でスラリー濃度72wt%として、生シート厚さ1mmにシート成形し、25℃で2日間乾燥した。

その後、 N_2 中で $100^\circ\text{C}/\text{hr}$ の昇温で 600°C にて10時間の条件で脱脂した。この脱脂体の残留カーボン量は、 N_2 雰囲気中 1300°C での測定で $0.8\text{wt}\%$ であった。

この脱脂体を密閉性の保てる六方晶BN製容器に入れ、ヒーターおよび炉材がカーボン材である焼結炉内にて、 N_2 雰囲気下で $100^\circ\text{C}/\text{hr}$ で昇温し、 1600°C に到達したところで保持しながら、真空ポンプで焼結炉内を 260mmHg まで減圧し、 260mmHg に減圧度が到達したら N_2 ガスを導入し、常圧に炉内を戻し、引続き 1800°C まで昇温し、その温度に10時間保持して焼結を行なった。

その結果、着色、色むら、変形がなく、熱伝導率 $224\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ と優れたALN焼結体を得られた。これらおよびその他の特性値等を表・1に示す。

得られたALN焼結体の熱伝導率、酸素含有量および残留カーボン量は、それぞれレーザーフラッシュ法（真空理工製TC-7000型装置）、インパルス炉抽出法（Leco社製装置）、および酸

ノール：キシレン＝2：1混合の有機溶剤でスラリー濃度 $72\text{wt}\%$ として、生シート厚さ 1mm にシート成形し、 25°C で2日間乾燥した。

その後、 N_2 中で $100^\circ\text{C}/\text{hr}$ の昇温で 600°C にて10時間の条件で脱脂した。この脱脂体の残留カーボン量は、 N_2 雰囲気中 1300°C での測定で $0.5\text{wt}\%$ であった。

この脱脂体を密閉性の保てる六方晶BN製容器に入れ、ヒーターおよび炉材がカーボン材である焼結炉内にて、 N_2 雰囲気下で $100^\circ\text{C}/\text{hr}$ で昇温し、 1400°C に到達したところで保持しながら、真空ポンプで焼結炉内を 360mmHg まで減圧し、 360mmHg に減圧度が到達したら N_2 ガスを導入し、常圧に炉内を戻し、引続き 1800°C まで昇温し、その温度に6時間保持して焼結を行なった。

その結果、着色、色むら、変形がなく、熱伝導率 $171\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ と優れたALN焼結体を得られた。これらおよびその他の特性値等を表・1に示す。

なお、ALN焼結体等の物性特性値の測定法は

素気流中燃焼・赤外線吸収法により測定した。なお、これらの測定は、焼結体表面を研削してから行なった。

実施例 2, 3

Y_2O_3 微粉末の添加量を3および $5\text{wt}\%$ にした以外は実施例1と同様な条件で、実施例2および3のALN焼結体を得た。ともに、脱脂体中の N_2 雰囲気中 1300°C での測定値である残留カーボン量も、実施例1と同じ値の $0.8\text{wt}\%$ であった。

得られたALN焼結体は両者とも着色、色むら、変形がなく、熱伝導率も表・1に示す如く優れた焼結体であった。

実施例 4

比表面積 $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $1.5\mu\text{m}$ 、含有不純物酸素量 $1.5\text{wt}\%$ 、金属不純物 200ppm 以下の焼結用ALN微粉末に、比表面積 $15\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $0.4\mu\text{m}$ 、純度 $99.9\text{wt}\%$ の Y_2O_3 微粉末を $5\text{wt}\%$ 添加し、更に、これらの混合粉末 100部に対し外割として5部のポリビニルブチラールおよび5部のフタル酸ジ・n・ブチルを加え、ブタ

実施例1と同様である。

実施例 5～7

減圧操作温度を 1400°C の代わりに 1500°C 、 1600°C および 1700°C とした以外は実施例4と同一条件で、それぞれ実施例5～7のALN焼結体を得た。

なお、減圧度は、実施例4と同じ 360mmHg とした。

得られたALN焼結体は、着色、色むら、変形がなく、熱伝導率も表・1に示す如く優れた焼結体であった。

実施例 8

比表面積 $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $1.5\mu\text{m}$ 、含有不純物酸素量 $2.0\text{wt}\%$ 、金属不純物 200ppm 以下の焼結用ALN微粉末に、比表面積 $15\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $0.4\mu\text{m}$ 、純度 $99.9\text{wt}\%$ の Y_2O_3 微粉末を $5\text{wt}\%$ 添加し、更に、これらの混合粉末 100部に対し外割として7部のポリビニルブチラール、6部のフタル酸ジ・n・ブチルおよびカーボンブラック（電気化学製デンカブラック）1.7部を加え、ブタノール：キシレン＝2：1混合の有機溶

剤でスラリー濃度72vol%として、生シート厚さ1mmにシート成形し、25℃で2日間乾燥した。

その後、 N_2 中で100℃/hrの昇温で600℃にて10時間の条件で脱脂した。この脱脂体の残留カーボン量は、 N_2 雰囲気中1300℃での測定で2.5vol%であった。

その後、この脱脂体を実施例1と同一条件で処理した。ただ、焼結温度1800℃の保持時間は、6時間とした。

その結果、着色、色むら、変形がなく、表・1に示す様なAQN焼結体を得られた。

比較例 1

減圧操作を行なわなかったこと以外は、実施例1と同一条件で処理しAQN焼結体を得た。

このAQN焼結体は、カーボンが残ったために生じたと思われる着色および色むらがあり、また大きく変形し、表・1に示す様に熱伝導率は、153W/m・Kと低かった。

比較例 2

実施例3と同一のAQN、 Y_2O_3 等の原料を

形があった。そのうち良好な部分を切り出し物性値を求めたが、熱伝導率も低かった。

比較例 4

比表面積4.0 m^2/g 、平均粒子径1.5 μm 、含有不純物酸素量1.5vol%、金属不純物200ppm以下の焼結用AQN微粉末に、比表面積15 m^2/g 、平均粒子径0.4 μm 、純度99.9vol%の Y_2O_3 微粉末を5vol%添加し、更に、これらの混合粉末100部に対し外割として7部のポリビニルブチラール、6部のフタル酸ジ・n・ブチルおよび実施例8と同一のカーボンブラック2.2部を加え、実施例1と同様に有機溶剤でスラリー化し、シート成形化、乾燥し、脱脂した。

この脱脂体の残留カーボン量は N_2 雰囲気中1300℃での測定で3.0vol%であった。

この脱脂体を、実施例1と同様に、hBN容器に入れ、同一焼結炉内で、昇温し、同一の1600℃、260mmHgの減圧操作を行ない、 N_2 ガスで常圧に戻し、引続き1800℃まで昇温し、その温度に6時間保持して焼結した。

同一条件で配合し、シート成形化し、その後、同様に600℃で10時間脱脂した。

この脱脂体を密閉性の保てる六方晶BN製容器に入れ、ヒーターおよび炉材がカーボン材である焼結炉内にて、 N_2 雰囲気下で100℃/hrで昇温し、1300℃に到達したところで保持しながら、真空ポンプで焼結炉内を260mmHgまで減圧し、260mmHgに減圧度が到達したら N_2 ガスを導入し、常圧に炉内を戻し、実施例1と同様に、引続き1800℃まで昇温し、その温度に10時間保持して焼結を行なった。

この場合、1300℃で減圧処理後の成形体中の残留カーボン量は0.15vol%であった。

得られたAQN焼結体は、着色、色むら、変形はなかったものの、表・1に示す様に熱伝導率は147W/m・Kと低かった。

比較例 3

減圧操作を1300℃の代わりに1750℃で行なうこと以外の条件は、比較例2と同一条件にてAQN焼結体を得た。その焼結体は、着色、色むら、変

得られたAQN焼結体は、着色および色むらがひどく、変形も大きく、熱伝導率も低かった。

表 1

実施例No 比較例No	Y ₂ O ₃ 添加量 (wt%)	脱脂体の 残留カーボン量 (N ₂ 中、1300℃ 測定値) (wt%)	減圧操作条件		焼結条件	焼結体の特性			
			温度 (℃)	減圧度 (mmHg)		熱伝導率 (W/m・K)	含有酸素量 (wt%)	残留カーボン量 (wt%)	着色・色むら・変形
実施例1	2	0.8	1600	260	1800℃×10hr	224	0.5	0.01>	無
" 2	3	"	"	"	"	210	0.6	"	"
" 3	5	"	"	"	"	203	1.0	"	"
" 4	"	0.5	1400	360	1800℃×6hr	171	1.3	"	"
" 5	"	"	1500	"	"	195	1.2	"	"
" 6	"	"	1600	"	"	202	1.0	"	"
" 7	"	"	1700	"	"	198	1.0	"	"
" 8	"	2.5	1600	260	"	162	1.3	0.01	"
比較例1	2	0.8	—	—	1800℃×10hr	153	1.2	0.06	有
" 2	5	"	1300	260	"	147	1.7	0.01>	無
" 3	"	"	1750	"	"	139	1.4	0.08	有
" 4	"	3.0	1600	"	1800℃×6hr	100	1.5	0.15	"

発明の効果

本発明によって、カーボンが残留する脱脂体を減圧処理することにより、A₂Nの脱酸素を促進するとともに、余剰のカーボンを除去し、安定して高熱伝導率で、着色、色むらが無いA₂N焼結体を得ることができる。

特許出願人 昭和電工株式会社

代理人 弁理士 寺田 寛